

学校编码: 10384

密级

学号: 20720090153134

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

两相分离型 Cu 基合金的设计、制备
与性能研究

Design, fabrication and property investigation of
phase-separated Cu base alloys

郁 炎

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2012 年 7 月

论文答辩日期: 2012 年 8 月

2012 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

近年来,随着科学技术和现代工业的迅猛发展,特别是微电子工业中电子产品的小型化和集成化,对Cu合金的性能提出了更高的要求。目前,高性能Cu基合金的研究和开发工作包括核心制备技术、高品质产品和主要效益增长点等已经成为国内外学术界和产业界共同关注的焦点。相图作为材料设计的“地图”,对高性能铜合金材料的开发具有重要的指导意义。两相分离是由相之间的不相容性而导致的客观现象,是一些Cu基合金体系的基本特性,也广泛存在于其他金属、陶瓷和高分子材料体系中,对材料的组织和性能有着显著的影响。目前,利用两相分离的特性,设计并开发新型Cu基合金已显示出重要的理论研究意义和实际应用价值。

针对目前两相分离型Cu-(Co, Cr, Mo, V, Ni)基合金系中相图信息匮乏以及新型合金开发工作有限的现状,本研究主要通过合金法和扩散偶法对两相分离型Cu-(Co, Cr, Mo, V, Ni)基三元系的相平衡及相变进行了实验测定,并利用CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)方法对上述三元系的相图进行了热力学优化与计算,并建立了两相分离型Cu基合金相图热力学数据库。在利用该相图热力学数据库进行合金设计的基础上,开展了两相分离型Cu基合金的组织控制与性能研究等。本研究的主要内容如下:

(1) 通过合金法,利用显微组织观察、电子探针(EPMA)成分分析及差示扫描量热分析(DSC)等技术实验测定了 Cu-Co-Nb (800℃、900℃、1000℃、1100℃和 1200℃)、Cu-Co-X (X: Si, Zr, Mo, V) (900℃、1000℃、1100℃和 1200℃)、Cu-Co-B (1000℃、1200℃和 1300℃)、Cu-Cr-X (X: Si, V) (900℃、1000℃、1100℃和 1200℃)、Cu-Mo-X (X: Ti, Zr) (800℃、900℃、1000℃、1100℃和 1200℃)、Cu-V-Si (900℃、1000℃、1100℃和 1200℃)以及 Cu-V-X (X: Ti, Zr) (800℃、900℃、1000℃、1100℃和 1200℃) 共 13 个三元系的相平衡。基于本研究得到的实验结果和文献报道的实验数据,利用 CALPHAD 技术对上述各三元系相图进行了热力学优化与计算,计算结果与实验数据吻合得较好。

(2) 通过合金法和扩散偶法,实验测定了 Cu-Ni-Mo (900℃、1000℃、1100

℃、1200℃和 1300℃)、Cu-Ni-V (900℃、1000℃和 1100℃)、Cu-Ni-W (1100℃和 1200℃)以及 Cu-Ni-Nb (1000℃、1100℃和 1200℃) 共 4 个三元系的相平衡，首次发现上述四个三元系在高温下存在稳定的 Fcc 相分离。基于本研究得到的实验结果，利用 CALPHAD 技术对上述各三元系相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验数据取得了良好的一致性。此外，还利用获得热力学参数，对 Cu-Ni-X (X: Mo, V, W, Nb, Cr, Fe, Co) 各三元系中高温下稳定的 Fcc 相分离的形成原因进行了热力学分析，发现上述各三元系中稳定的 Fcc 相分离的存在，与 Cu-X 二元系中 Fcc 相分离的影响、Ni 含量对 Cu-Ni-X 三元系中稳定 Fcc 相分离临界温度的影响以及 X 含量对 Cu-Ni-X 三元系中 Fcc 相分离临界温度的影响这三种因素存在密切关系。

(3) 在利用两相分离型 Cu 基合金系相图热力学数据库进行成分设计的基础上，通过气雾化制粉技术在 Cu-Co-Fe-Si-Zr-B 体系中首次制备了一系列液相分离诱发晶体/非晶复合粉体，其中晶体相为 fcc 结构的 Cu-rich 相，非晶相为 Co-rich 或 Fe-rich 或(Co, Fe)-rich 相。上述晶体/非晶复合粉体的饱和磁化强度值随着 Cu 含量的增加而减小，随着 Fe 或 Zr 的添加而增大。此外，该类型晶体/非晶复合粉体的形成过程是，首先液相分离诱发生成核/壳组织，并在凝固过程中分别形成非晶与晶体。

(4) 在利用两相分离型 Cu 基合金系相图热力学数据库进行成分设计的基础上，通过气雾化制粉技术制备了 $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)、 $\text{Cu}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)、 $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)以及 $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Fe}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)合金粉体，上述四种粉体均形成了金属/硼化物陶瓷的复合结构。其中在 $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)、 $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)以及 $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Fe}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%)复合粉体中，均只形成核-壳的两层复合组织，核部为体积分数大的相，而壳层是体积分数小且表面能低的相。该类型核-壳两层复合组织的形成，主要受分离后两液相之间的界面能影响。

(5) 在利用两相分离型 Cu 基合金系相图热力学数据库进行成分设计的基础上，首次制备了 spinodal 强化型 $(\text{Cu}_{0.54}\text{Ni}_{0.46})_{95}\text{Cr}_5$ (at.%)以及 $(\text{Cu}_{0.54}\text{Ni}_{0.46})_{95}\text{V}_5$ (at.%)电阻合金，其电阻特性与传统的加工硬化型 Cu-Ni 基电阻合金基本相当。

关键词：相分离 Cu 基合金 CALPHAD 晶体/非晶 电阻合金

Abstract

Recently, with the rapid development of science and technology and modern industry, especially from the view point of miniaturization and integration of electronic products in the microelectronic industry, the demand on the performance of Cu base alloys has become higher and higher. Thus, great attention has been focused on the research and development of high-performance Cu base alloys, including key preparation technology, high-quality products and main economic benefits. Phase diagram, as the “map” of materials design, can provide important guide on the development of high-performance Cu base alloys. Phase separation, induced by the immiscibility of phases, is one of the basic characteristics of some key Cu base alloy systems, other alloy systems, ceramics and polymers systems, and plays a significant role on the microstructure and property of materials. At present, on the basis of the characteristics of phase separation, design and development of new Cu base alloys is of both academic interest and practical importance.

Considering the status of lack of information on phase diagrams of phase separated Cu-(Co, Cr, Mo, V, Ni) base alloy systems and limited research work on the development of alloys, the present work is firstly to experimentally investigate the phase equilibria of Cu-(Co, Cr, Mo, V, Ni) base ternary systems using equilibrated alloys and diffusion couples, then to carry out the thermodynamic assessments of above-mentioned ternary systems and develop a thermodynamic database of phase diagrams of phase separated Cu base alloys using the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) method, and lastly to do compositional design, microstructural control and property investigation of phase-separated Cu base alloys based on the developed thermodynamic database. The details of the obtained results are described as follows:

(1) The isothermal sections of the Cu-Co-Nb (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C), Cu-Co-X (X: Si, Zr, Mo, V) (900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C), Cu-Co-B

(1000°C, 1200°C, 1300°C), Cu-Cr-X (X: Si, V) (900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C), Cu-Mo-X (X: Ti, Zr) (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C), Cu-V-Si (900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C) and Cu-V-X (X: Ti, Zr) (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C) ternary systems were experimentally determined by means of optical microscopy (OM), electron probe microanalyzer (EPMA) and differential scanning calorimetry (DSC) on the equilibrated alloys. Based on the experimental data determined in this work and reported in the previous literature, the above-mentioned 13 ternary systems were thermodynamically assessed using the CALPHAD method, and a good agreement between the calculated and experimental results was obtained.

(2) The isothermal sections of the Cu-Ni-Mo (900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C), Cu-Ni-V (900°C, 1000°C, 1100°C), Cu-Ni-W (1100°C, 1200°C), and Cu-Ni-Nb (1000°C, 1100°C, 1200°C) ternary systems were experimentally determined by equilibrated alloys and diffusion couples. The experimental results first found that the fcc-type miscibility gap (MG) at high temperatures exist in the above-mentioned 4 ternary systems. Based on the experimental data determined in this work, the above-mentioned 4 ternary systems were thermodynamically assessed using the CALPHAD method, and a good agreement between the calculated and experimental results was obtained. In addition, formation reason of the fcc-type MG at high temperatures in the Cu-Ni-X (X: Mo, V, W, Nb, Cr, Fe, Co) systems was thermodynamically analyzed, and was found to be co-related to the effects of fcc-type MG in the Cu-X binary system, Ni additions on the critical temperature of stable fcc-type MG in the Cu-Ni-X system, and X addition on the critical temperature of stable fcc-type MG in the Cu-Ni-X system.

(3) Based on the developed thermodynamic database of phase diagrams of phase-separated Cu base alloys, the compositions of Cu-Co-Fe-Si-Zr-B alloys exhibiting the liquid MG were designed, and the produced gas-atomized powders show crystalline/amorphous composite microstructure, where the crystalline and amorphous phases are fcc Cu-rich and Co-rich (or Fe-rich, (Co, Fe)-rich) phases, respectively. Their saturation magnetization decreases with increasing Cu concentration, while increases with Fe or Zr additions. During the gas atomization

process, the liquid phase separation occurs first, resulting in the formation of composite microstructure, then the separated liquid phases change to the crystalline and amorphous phases respectively.

(4) Based on the developed thermodynamic database of phase diagrams of phase-separated Cu base alloys, the compositions of $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%), $\text{Cu}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%), $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%), and $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Fe}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%) alloys exhibiting the liquid MG were designed, and the produced gas-atomized powders show metal/ceramic composite microstructure. In the $\text{Cu}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%), $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%), and $\text{Cu}_5\text{Ag}_{20}\text{Co}_{50}\text{Fe}_{10}\text{B}_{15}$ (at.%) powders, only core-shell composite microstructure was observed, where the core part is the phase with larger volume fraction, while the shell part is the phase with smaller volume fraction and surface energy. The formation of such core-shell microstructure is mainly affected by the interfacial energy of separated liquid phases.

(5) Based on the developed thermodynamic database of phase diagrams of phase-separated Cu base alloys, spinodal-hardened $(\text{Cu}_{0.54}\text{Ni}_{0.46})_{95}\text{Cr}_5$ (at.%) and $(\text{Cu}_{0.54}\text{Ni}_{0.46})_{95}\text{V}_5$ (at.%) electrical resistance alloys were designed and first fabricated. Their temperature coefficients of resistance are almost same with that of traditional working-hardening Cu-Ni base electrical resistance alloys.

Keywords: phase separation, Cu base alloys, CALPHAD, crystalline/amorphous, electrical resistance alloy

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 两相分离的特征	1
1.2 Cu 的性能特点以及 Cu 基合金的应用现状	4
1.2.1 Cu 的性能特点	4
1.2.2 Cu 基合金的应用现状	6
1.3 Cu 基合金体系中两相分离的类型与研究现状	8
1.3.1 Cu 基合金体系中两相分离的类型	8
1.3.2 Cu 基合金中两相分离的研究现状	9
1.3.2.1 Cu 基合金中液相分离的研究现状	9
1.3.2.2 Cu 基合金中 Fcc 相分离的研究现状	12
1.4 相图计算与材料设计	13
1.4.1 材料设计的概念与途径	13
1.4.2 相图计算 (CALPHAD) 方法概述	14
1.4.3 相图计算的优点	15
1.4.4 相图计算在两相分离型材料设计中的应用	16
1.5 本论文的研究目的及主要内容	16
参 考 文 献	19
第二章 相图计算与实验研究方法	30
2.1 相图计算方法	30
2.1.1 相图计算的热力学模型	30
2.1.1.1 纯组元	30
2.1.1.2 亚正规溶体模型	31
2.1.1.3 亚点阵模型	33
2.1.2 相图计算的原理与过程	34
2.1.2.1 化学势与相平衡关系	34

2.1.2.2 相图计算的过程.....	35
2.2 实验研究方法	37
2.2.1 样品制备.....	37
2.2.1.1 块状合金样品的制备.....	37
2.2.1.2 气雾化粉末样品的制备.....	38
2.2.1.3 扩散偶样品的制备.....	38
2.2.1.4 样品的热处理方法.....	38
2.2.2 组织表征与解析.....	40
2.2.2.1 显微组织观察.....	40
2.2.2.2 成分分析.....	40
2.2.2.3 相结构解析.....	40
2.2.3 性能测定.....	41
2.2.3.1 相变温度测定.....	41
2.2.3.2 硬度测试.....	41
2.2.3.3 导电性能测试.....	41
2.2.3.4 磁学性能测试.....	41
参 考 文 献	42
第三章 液相分离型 Cu-(Co, Cr, Mo, V)基合金系相图热力学数据库 的建立.....	43
3.1 液相分离型 Cu-Co 基三元系相图的实验测定与热力学计算.....	43
3.1.1 Cu-Co-Nb 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	44
3.1.1.1 Cu-Co-Nb 三元系相图的研究现状.....	44
3.1.1.2 Cu-Co-Nb 三元系相图的实验测定.....	46
3.1.1.3 Cu-Co-Nb 三元系相图的热力学计算.....	49
3.1.2 Cu-Co-Si 三元系相图的实验测定与热力学计算	56
3.1.2.1 Cu-Co-Si 三元系相图的研究现状	56
3.1.2.2 Cu-Co-Si 三元系相图的实验测定	56
3.1.2.3 Cu-Co-Si 三元系相图的热力学计算	59
3.1.3 Cu-Co-Zr 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	65
3.1.3.1 Cu-Co-Zr 三元系相图的研究现状.....	65
3.1.3.2 Cu-Co-Zr 三元系相图的实验测定.....	65

3.1.3.3 Cu-Co-Zr 三元系相图的热力学计算.....	71
3.1.4 Cu-Co-Mo 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	74
3.1.4.1 Cu-Co-Mo 三元系相图的研究现状.....	74
3.1.4.2 Cu-Co-Mo 三元系相图的实验测定.....	76
3.1.4.3 Cu-Co-Mo 三元系相图的热力学计算.....	80
3.1.5 Cu-Co-V 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	84
3.1.5.1 Cu-Co-V 三元系相图的研究现状.....	84
3.1.5.2 Cu-Co-V 三元系相图的实验测定.....	84
3.1.5.3 Cu-Co-V 三元系相图的热力学计算.....	89
3.1.6 Cu-Co-B 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	93
3.1.6.1 Cu-Co-B 三元系相图的研究现状.....	93
3.1.6.2 Cu-Co-B 三元系相图的实验测定.....	93
3.1.6.3 Cu-Co-B 三元系相图的热力学计算.....	97
3.2 液相分离型 Cu-Cr 基三元系相图的实验测定与热力学计算.....	101
3.2.1 Cu-Cr-Si 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	102
3.2.1.1 Cu-Cr-Si 三元系相图的研究现状.....	102
3.2.1.2 Cu-Cr-Si 三元系相图的实验测定.....	103
3.2.1.3 Cu-Cr-Si 三元系相图的热力学计算.....	106
3.2.2 Cu-Cr-V 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	112
3.2.2.1 Cu-Cr-V 三元系相图的研究现状.....	112
3.2.2.2 Cu-Cr-V 三元系相图的实验测定.....	112
3.2.2.3 Cu-Cr-V 三元系相图的热力学计算.....	115
3.3 液相分离型 Cu-Mo 基三元系相图的实验测定与热力学计算.....	119
3.3.1 Cu-Mo-Ti 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	119
3.3.1.1 Cu-Mo-Ti 三元系相图的研究现状.....	119
3.3.1.2 Cu-Mo-Ti 三元系相图的实验测定.....	119
3.3.1.3 Cu-Mo-Ti 三元系相图的热力学计算.....	124
3.3.2 Cu-Mo-Zr 三元系相图的实验测定与热力学计算.....	128
3.3.2.1 Cu-Mo-Zr 三元系相图的研究现状.....	128
3.3.2.2 Cu-Mo-Zr 三元系相图的实验测定.....	128
3.3.2.3 Cu-Mo-Zr 三元系相图的热力学计算.....	132
3.4 液相分离型 Cu-V 基三元系相图的实验测定与热力学计算.....	136

3.4.1 Cu-V-Si 三元系相图的实验测定与热力学计算	136
3.4.1.1 Cu-V-Si 三元系相图的研究现状	136
3.4.1.2 Cu-V-Si 三元系相图的实验测定	137
3.4.1.3 Cu-V-Si 三元系相图的热力学计算	137
3.4.2 Cu-V-Ti 三元系相图的实验测定与热力学计算	142
3.4.2.1 Cu-V-Ti 三元系相图的研究现状	142
3.4.2.2 Cu-V-Ti 三元系相图的实验测定	142
3.4.2.3 Cu-V-Ti 三元系相图的热力学计算	145
3.4.3 Cu-V-Zr 三元系相图的实验测定与热力学计算	151
3.4.3.1 Cu-V-Zr 三元系相图的研究现状	151
3.4.3.2 Cu-V-Zr 三元系相图的实验测定	151
3.4.3.3 Cu-V-Zr 三元系相图的热力学计算	155
3.5 Cu-(Co, Cr, Mo, V)基合金液相分离的类型与热力学特点	158
3.6 本章小结	173
参 考 文 献	174
 第四章 Fcc 相分离型 Cu-Ni 基合金系相图热力学数据库的建立 ..	178
 4.1 Fcc 相分离型 Cu-Ni 基三元系相图的实验测定与热力学计算	179
4.1.1 Cu-Ni-Mo 三元系相图的实验测定与热力学计算	179
4.1.1.1 Cu-Ni-Mo 三元系相图的研究现状	179
4.1.1.2 Cu-Ni-Mo 三元系相图的实验测定	182
4.1.1.3 Cu-Ni-Mo 三元系相图的热力学计算	187
4.1.2 Cu-Ni-V 三元系相图的实验测定与热力学计算	193
4.1.2.1 Cu-Ni-V 三元系相图的研究现状	193
4.1.2.2 Cu-Ni-V 三元系相图的实验测定	193
4.1.2.3 Cu-Ni-V 三元系相图的热力学计算	199
4.1.3 Cu-Ni-W 三元系相图的实验测定与热力学计算	202
4.1.3.1 Cu-Ni-W 三元系相图的研究现状	202
4.1.3.2 Cu-Ni-W 三元系相图的实验测定	205
4.1.3.3 Cu-Ni-W 三元系相图的热力学计算	211
4.1.4 Cu-Ni-Nb 三元系相图的实验测定与热力学计算	214
4.1.4.1 Cu-Ni-Nb 三元系相图的研究现状	214

4.1.4.2 Cu-Ni-Nb 三元系相图的实验测定	215
4.1.4.3 Cu-Ni-Nb 三元系相图的热力学计算	220
4.2 Cu-Ni-X 三元系 Fcc 相分离的特点及热力学分析.....	223
4.2.1 Cu-Ni-X 三元系 Fcc 相分离的特点	223
4.2.2 Cu-Ni-X 三元系 Fcc 相分离的热力学分析	227
4.2.2.1 Cu-X 二元系 Fcc 相分离的热力学分析.....	227
4.2.2.2 Ni 含量对 Cu-Ni-X 三元系中 fcc 相分离临界温度的影响	228
4.2.2.3 X 含量对 Cu-Ni-X 三元系中 fcc 相分离临界温度的影响.....	232
4.3 本章小结	237
参 考 文 献	238
第五章 两相分离型 Cu 基合金材料的设计与制备	240
5.1 液相分离诱发晶体/非晶复合粉体材料的设计、制备与性能研究	241
5.1.1 液相分离诱发晶体/非晶复合材料的合金设计原则	241
5.1.2 Cu 基晶体/(Co, Fe)-Si-B 基非晶复合粉体材料的设计、制备与性能研究	243
5.1.2.1 Cu 基晶体/Co-Si-B 基非晶复合粉体材料	243
5.1.2.2 Cu 基晶体/Fe-Si-B 基非晶复合粉体材料	248
5.1.2.3 Cu 基晶体/(Co, Fe)-Si-B 基非晶复合粉体材料.....	253
5.1.3 Cu 基晶体/(Co, Fe)-Si-Zr-B 基非晶复合粉体材料的设计、制备与性能研究.....	257
5.1.3.1 Cu 基晶体/Co-Si-Zr-B 基非晶复合粉体材料	257
5.1.3.2 Cu 基晶体/Fe-Si-Zr-B 基非晶复合粉体材料	263
5.1.3.3 Cu 基晶体/(Co, Fe)-Si-Zr-B 基非晶复合粉体材料.....	268
5.1.4 液相分离诱发晶体/非晶复合粉体的形成机理	270
5.2 金属/陶瓷复合粉体材料的设计、制备与形成机理	273
5.2.1 金属/硼化物陶瓷复合粉体材料的合金设计	273
5.2.2 金属/硼化物陶瓷复合粉体材料的组织形态	275
5.2.3 金属/硼化物陶瓷复合粉体材料的组织形成机理	276
5.3 Spinodal 强化电阻合金材料的设计、制备与性能研究	282
5.3.1 Spinodal 强化 Cu-Ni 基电阻合金的成分设计原则	282
5.3.2 Spinodal 强化 Cu-Ni-Cr 电阻合金的成分设计、组织制备与性能研究	282

5.3.3 Spinodal 强化 Cu-Ni-V 电阻合金的成分设计、组织制备与性能研究	291
5.4 本章小结	298
参 考 文 献	299
第六章 总结	303
论文的特色及创新之处	305
攻读博士学位期间科研成果目录	306
致 谢.....	311
附 录.....	312

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Characters of phase separation	1
1.2 Properties of Cu and applications of Cu alloys	4
1.2.1 Properties of Cu	4
1.2.2 Applications of Cu alloys.....	6
1.3 Type and Research status of phase separation of Cu base alloys	8
1.3.1 Type of phase separation of Cu base alloys	8
1.3.2 Research status of phase separation of Cu base alloys	9
1.3.2.1 Research status of liquid phase separation of Cu base alloys.....	9
1.3.2.2 Research status of fcc phase separation of Cu base alloys	12
1.4 Materials design and the CALPHAD method.....	13
1.4.1 Conception and approach of materials design	13
1.4.2 Summary of the CALPHAD (Calculation of phase diagrams) method.....	14
1.4.3 Advantages of the CALPHAD method.....	15
1.4.4 Applications of the CALPHAD method in the design of phase-separated materials.....	16
1.5 Objective and major contents of this work.....	16
References	19
Chapter 2 The CALPHAD method and experimental procedure	30
2.1 The CALPHAD method	30
2.1.1 Thermodynamic models.....	30
2.1.1.1 Pure elements model	30
2.1.1.2 Sub-regular solution model.....	31
2.1.1.3 Sublattice model.....	33

2.1.2 The principle and procedure of the CALPHAD method	34
2.1.2.1 Relationship between chemical potential and phase equilibria	34
2.1.2.2 The procedure of the CALPHAD method	35
2.2 Experimental procedure.....	37
2.2.1 Sample preparation	37
2.2.1.1 Preparation of alloys	37
2.2.1.2 Preparation of gas-atomized powders.....	38
2.2.1.3 Preparation of diffusion couples	38
2.2.1.4 Heat treatment of samples.....	38
2.2.2 Microstructure characterization and analysis.....	40
2.2.2.1 Microstructural observation	40
2.2.2.2 Compositional analysis	40
2.2.2.3 Identification of crystal structure	40
2.2.3 Property investigation	41
2.2.3.1 Phase transformation	41
2.2.3.2 Hardness.....	41
2.2.3.3 Electrical property.....	41
2.2.3.4 Magnetic property.....	41
References	42
 Chapter 3 Development of thermodynamic database of phase diagrams for Cu-(Co, Cr, Mo, V) base alloys with liquid miscibility gap	 43
3.1 Experimental investigation and thermodynamic calculation of phase equilibria in the Cu-Co base alloy systems with liquid miscibility gap	43
3.1.1 Cu-Co-Nb ternary system	44
3.1.1.1 Research status.....	44
3.1.1.2 Experimental investigation	46
3.1.1.3 Thermodynamic calculation.....	49
3.1.2 Cu-Co-Si ternary system.....	56
3.1.2.1 Research status.....	56
3.1.2.2 Experimental investigation	56

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库